

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月25日

出願番号

Application Number:

特願2002-216521

[ST.10/C]:

[JP2002-216521]

出願人

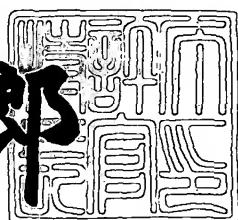
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3029599

6169

【書類名】 特許願
 【整理番号】 DKT2477757
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 B41J 2/01
 B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
 【氏名】 吉沢 友海

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
 【氏名】 木田 修二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
 【氏名】 竹内 寛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内
 【氏名】 菅谷 豊明

【特許出願人】

【識別番号】 000001270
 【氏名又は名称】 コニカ株式会社
 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非溶媒透過性の樹脂層を有する支持体上に、無機微粒子とバインダーを含有する溶媒吸収層と、樹脂微粒子、無機顔料及びバインダーを含有する表層部層とを積層したインク受像層を有する受像媒体上に、顔料、水及び有機溶剤を含有するインクを出射させた後、加熱加圧手段により前記受像媒体に加熱加圧処理を行うインクジェット記録方法であって、前記加熱加圧処理が下式(1)、(2)の条件を同時に満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

式(1)

$$(T - T_G) \times t > 2$$

式(2)

$$(T - T_M) \times t < 3$$

[式中、Tは前記加熱加圧処理を行う位置における前記加熱加圧手段のうち、インク受像層面側に配置された部材の当該位置での表面温度(℃)、 T_G は前記樹脂微粒子のガラス転移温度(℃)、tは前記加熱加圧処理の時間(秒)、 T_M は前記樹脂層の溶融温度(℃)を表す。]

【請求項2】 前記加熱加圧処理が、下式(3)、(4)の条件を同時に満たすことを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録方法。

式(3)

$$(T - T_G) \times t > 4$$

式(4)

$$(T - T_M) \times t < 3$$

[式中、T、 T_G 、 T_M 及びtは、式(1)、(2)と同義である。]

【請求項3】 前記表層部層の膜厚が、3~10μmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 前記溶媒吸収層の総膜厚が、25~40μmであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】 前記無機顔料と前記樹脂微粒子との質量比(無機顔料/樹脂

微粒子)が、3/7~7/3であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】 前記インク受像層の空隙率が、30~70%であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】 前記支持体が紙と前記樹脂層からなり、該樹脂層の融点が100~180°Cであることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】 前記樹脂層を構成する樹脂の少なくとも1種が、ポリオレフイン樹脂であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】 前記樹脂微粒子のガラス転移温度が、50~180°Cであることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項10】 前記樹脂微粒子の平均粒子径が、50~500μmであることを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項11】 前記加熱加圧手段による加圧が、0.6MPa以上であることを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法で用いるインクジェット記録装置であって、加熱加圧処理を行う際のニップ部を形成するための加熱ローラと加圧ローラとを有し、前記加熱ローラと加圧ローラとの間のニップ圧力により、受像媒体が加圧されることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項13】 前記加熱ローラを内蔵する無端ベルトを有することを特徴とする請求項12に記載のインクジェット記録装置。

【請求項14】 前記加熱ローラの表面が、シリコーン樹脂により被覆されていることを特徴とする請求項12に記載のインクジェット記録装置。

【請求項15】 前記無端ベルトの表面が、シリコーン樹脂により被覆され

ていることを特徴とする請求項13に記載のインクジェット記録装置。

【請求項16】 前記加熱ローラは、表面粗さが80nm以下であり、受像媒体のインク受像層面側と接触することを特徴とする請求項12又は14に記載のインクジェット記録装置。

【請求項17】 前記無端ベルトは、表面粗さが80nm以下であり、受像媒体のインク受像層面側と接触することを特徴とする請求項13又は15に記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録はインクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易であるという利点を有している。

【0003】

また、近年の技術進歩により、染料インクによるインクジェットプリントの銀塩写真に迫る高画質化や装置の低価格化が、その普及を加速させている。

【0004】

染料は溶媒に可溶であり、色素分子は分子状態もしくはクラスター状態で着色している。従って各分子の環境が似通っているために、その吸収スペクトルはシャープであり高純度で鮮明は発色を示す。更に粒子性がなく、散乱光、反射光が発生しないので、透明性高く、色相も鮮明である。

【0005】

しかしその一方光化学反応などにより分子が破壊された場合には分子数の減少がそのまま着色濃度に反映するために耐光性が悪い。染料インクを用いたインクジェット記録画像は高画質だが、経時保存による画像品質低下が大きく、画像保存性の観点で銀塩写真を凌駕する技術が未だ現れていないのが現状である。

【0006】

染料インクに対して、光による退色に強い画像を必要とする用途向けのインクとして、耐光性が良好である顔料を着色剤として用いる顔料インクが使用されている。顔料は溶媒に不溶であり、色素分子は粒子を形成して溶媒に分散した状態で着色に寄与している。表面の分子が光化学反応等により破壊されたとしてもその下部に新たな色素分子層があるので見かけ上の着色力低下が小さく、画像保存性に優れるものの、粒子に起因する散乱光、反射光の影響により光沢性の著しい劣化があった。

【0007】

上記課題を解決する方法として、特公平2-31673号では、インク受容層の上を、実質的に熱可塑性樹脂で構成された熱可塑性微粒子を溶融皮膜化することにより、耐水性、光沢性を付与する方法が開示されている。

【0008】

しかしながら、現在市販されているインクジェットプリンターでは、印字速度の高速化、記録密度の増大、写真調画像による必要画像濃度の向上等が行われており、それに伴う記録メディアのインク吸収性の向上も求められていて、上記技術においては、この点に関しては不十分と言わざるを得ない。

【0009】

また、特開平11-208097号において、最外層が熱可塑性樹脂層である記録媒体に分散剤を含有しない顔料インクにより記録後、顔料粒子を熱可塑性樹脂層中に移動させる技術が開示されている。顔料インクは記録材料表面に付着後顔料粒子は熱可塑性樹脂層表面に存在し、溶媒成分は受像媒体を構成する各層に吸収される。

【0010】

特に、高濃度部においては、顔料インク中の分散剤の有無によらず記録材料表面に顔料粒子が密に分布している。従って、上記のように光沢性の著しい劣化があった。

【0011】

また、特開2000-203152では、インク受容層で用いる熱可塑性樹脂

微粒子の粒径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒径とし、インク吸収性の向上を図る提案がなされているが、この様な大粒径粒子では、溶融皮膜化が十分に行われず、光沢性の乏しい画像しか得ることができず、また、無機微粒子のようなインク吸収量や吸収速度を達成することも難しい。

【0012】

更に、特開2000-280603では、熱可塑性樹脂微粒子とその30質量%以下のコロイダルシリカとを含有させたインクジェット記録媒体が提案されているが、より高速な印字速度が要求されている今日の流れの中では、不十分と言わざるを得ない。

【0013】

また、上記各記録媒体においては、熱可塑性樹脂微粒子の皮膜化、膜の緻密化が不十分なため、擦過性や耐水性も要求される品質に対しては、十分とは言い難かった。

【0014】

また、特開2002-178623には、表面層に熱可塑性微粒子を含有し、顔料インクで記録後、加熱及び加圧処理することにより、粒状性や画像保存性が改良された画像形成方法が開示されているが、近年のプリント速度の更なる向上が求められている現状においては、決して満足のできる品質とは言い難かった。

【0015】

また、特開2002-67295には、表面層に熱可塑性微粒子を含むインク受容層と該インク受容層の内側に溶媒吸収層を有する受像シートにインクを吐出するヘッドと、加熱加圧手段が設けられ、加熱加圧時間が0.1~2秒であり、温度が50~150℃であり、圧力が 9.8×10^4 ~ 4.9×10^6 Paであるインクジェット記録装置が開示されている。この方法によればインク受像層が透明化されて光沢の向上した画像が得られるとしているが、均一な光沢性や擦過性については未だ十分ではなく、更なる改良が求められていた。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は光沢性及び光沢の

均一性が良好で、かつ耐擦過性に優れたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0018】

1. 非溶媒透過性の樹脂層を有する支持体上に、無機微粒子とバインダーを含有する溶媒吸収層と、樹脂微粒子、無機顔料及びバインダーを含有する表層部層とを積層したインク受像層を有する受像媒体上に、顔料、水及び有機溶剤を含有するインクを出射させた後、加熱加圧手段により前記受像媒体に加熱加圧処理を行うインクジェット記録方法であって、前記加熱加圧処理が下式（1）、（2）の条件を同時に満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

【0019】

式（1）

$$(T - T_G) \times t > 2$$

式（2）

$$(T - T_M) \times t < 3$$

[式中、Tは前記加熱加圧処理を行う位置における前記加熱加圧手段のうち、インク受像層面側に配置された部材の当該位置での表面温度（℃）、 T_G は前記樹脂微粒子のガラス転移温度（℃）、tは前記加熱加圧処理時間（秒）、 T_M は前記樹脂層の溶融温度（℃）を表す。]

2. 前記加熱加圧処理が、下式（3）、（4）の条件を同時に満たすことを特徴とする前記1項に記載のインクジェット記録方法。

【0020】

式（3）

$$(T - T_G) \times t > 4$$

式（4）

$$(T - T_M) \times t < 3$$

[式中、T、 T_G 、 T_M 及びtは、式（1）、（2）と同義である。]

3. 前記表層部層の膜厚が、3～10μmであることを特徴とする前記1又は2項に記載のインクジェット記録方法。

【0021】

4. 前記溶媒吸収層の総膜厚が、25～40μmであることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0022】

5. 前記無機顔料と前記樹脂微粒子との質量比（無機顔料／樹脂微粒子）が、3/7～7/3であることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0023】

6. 前記インク受像層の空隙率が、30～70%であることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0024】

7. 前記支持体が紙と前記樹脂層からなり、該樹脂層の融点が100～180℃であることを特徴とする前記1～6項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0025】

8. 前記樹脂層を構成する樹脂の少なくとも1種が、ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0026】

9. 前記樹脂微粒子のガラス転移温度が、50～180℃であることを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0027】

10. 前記樹脂微粒子の平均粒子径が、50～500μmであることを特徴とする前記1～9項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0028】

11. 前記加熱加圧手段による加圧が、0.6MPa以上であることを特徴とする前記1～10項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0029】

12. 前記1～11項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法で用いるインクジェット記録装置であって、加熱加圧処理を行う際のニップ部を形成するための加熱ローラと加圧ローラとを有し、前記加熱ローラと加圧ローラとの間のニップ圧力により、受像媒体が加圧されることを特徴とするインクジェット記録装置。

【0030】

13. 前記加熱ローラを内蔵する無端ベルトを有することを特徴とする前記12項に記載のインクジェット記録装置。

【0031】

14. 前記加熱ローラの表面が、シリコーン樹脂により被覆されていることを特徴とする前記12項に記載のインクジェット記録装置。

【0032】

15. 前記無端ベルトの表面が、シリコーン樹脂により被覆されていることを特徴とする前記13項に記載のインクジェット記録装置。

【0033】

16. 前記加熱ローラは、表面粗さが80nm以下であり、受像媒体のインク受像層面側と接触することを特徴とする前記12又は14項に記載のインクジェット記録装置。

【0034】

17. 前記無端ベルトは、表面粗さが80nm以下であり、受像媒体のインク受像層面側と接触することを特徴とする前記13又は15項に記載のインクジェット記録装置。

【0035】

本発明者らは、上記課題に鑑み銳意検討を行った結果、非溶媒透過性の樹脂層を有する支持体上に、少なくとも1層の無機微粒子とバインダーを含有する溶媒吸収層と、樹脂微粒子、無機顔料及びバインダーを含有する表層部層とを積層したインク受像層を有する受像媒体上に、顔料、水及び有機溶剤を含有するインクを射出させた後、加熱及び加圧処理を行うインクジェット記録方法であって、該

加熱処理が、前記式（1）、（2）の条件を同時に満たすことにより、本発明の目的が達成できることを見いだし、本発明に至った次第である。

【0036】

前述のように、特開2002-178623には表面層に熱可塑性微粒子を含有し、顔料インクで記録後、加熱加圧することにより粒状性が画像保存性の改良された画像形成方法が記載されているが、プリント速度が益々向上している現状においては、それだけの対応では不十分であることが判明した。

【0037】

通常、プリント速度を高めるためには、受像層のインク吸収速度を高めることが必要であることは判明していたが、本発明では、受像層としてインク吸収速度の速い構成を採用した。本発明者らは、表層部層のフィラーとして、樹脂微粒子単独の構成とするより、無機顔料を併用することにより、吸収速度が向上することを見いだした。しかしながら、上記の樹脂微粒子と無機顔料からなる受像層に、画像を記録した後、加熱及び加圧処理を行う場合、均一で高い光沢と擦過性とを満足することは難しいことが判明した。

【0038】

一方、加熱加圧装置として、ローラに加える圧力を過度に高くすることは、装置自体が大きくなり、またコスト的にも好ましくない。

【0039】

本発明者らは、上記課題に対し、支持体を被覆している樹脂層の融点と表層部層で用いる樹脂微粒子のガラス転移温度が関係する条件を、特定の範囲に規定することにより、本発明の課題が解決できることを見いだした。

【0040】

また、前述のように、特開2002-67295には表面層に熱可塑性微粒子を含むインク受容層と該インク受容層の内側に溶媒吸収層を有する受像シートにインクを吐出するヘッドと、加熱加圧手段が設けられ、加熱加圧時間が0.1～2秒であり、温度が50～150℃であり、圧力が 9.8×10^4 ～ 4.9×10^6 Paであるインクジェット記録装置が開示されているが、この方法でも均一な光沢と擦過性を達成するためには、さらに改良が必要であった。

【0041】

本発明の課題の1つである光沢の不均一が生じる原因是、現時点では明確ではないが、支持体の樹脂被覆層において、加熱温度として樹脂の流動が生じる温度に到達した時点で、気泡等が発生することに起因するものではないかと推察される。

【0042】

本発明者らは、均一で高い光沢性を達成するための処理条件について種々検討を進めた結果、加熱条件として、熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度と支持体の樹脂層の溶融温度により規定される特定の範囲に設定することが必要であることを見いだし、本発明に至った次第である。

【0043】

以下、本発明について詳細に説明する。

はじめに、受像媒体について説明する。本発明に係る受像媒体は、非溶媒透過性の樹脂層を有する支持体上に、少なくとも1層の無機微粒子とバインダーを含有する溶媒吸收層と、樹脂微粒子、無機顔料及びバインダーを含有する表層部層とを積層して、インク受像層を形成している。

【0044】

本発明では、基材表面を非溶媒透過性の樹脂層で被覆された支持体を用いるが、本発明においては、支持体が紙と非溶媒透過性の樹脂層からなり、該樹脂層の融点が100～180℃であることが好ましく、また更に樹脂層の樹脂の少なくとも1種が、ポリオレフィン樹脂であることが好ましい。

【0045】

本発明に係る受像媒体では、支持体と溶媒吸收層との接着強度を高める等の目的で、溶媒吸收層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の受像媒体は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録用紙であってもよい。

【0046】

本発明に係る受像媒体では、上述のように、紙原紙の両面をポリオレフィン樹脂、具体的にはポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画

像が写真画質に近く、かつ低コストで高品質の画像が得られるため、特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について、以下に説明する。

【0047】

紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて、木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成纖維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、LBKP、LBS P、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短纖維分の多いLBKP、NBSP、LBS P、NDP、L DPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBS PおよびまたはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0048】

上記パルプには、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、四級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0049】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の纖維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は、20質量%以下であることが好ましい。原紙の坪量は、30～250g/m²が好ましく、特に50～200g/m²が好ましい。原紙の厚さは40～250μmが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して、高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m²(JIS-P-8118)が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。原紙表面には表

面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5~9であることが好ましい。

【0050】

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)および/または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他にLLDPE(リニアローデンシティーポリエチレン)やポリプロピレン等も一部使用することができるが、その中でも融点が100~180°Cであるものが好ましい。特に、インク吸収層側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広く行われているように、ルチルまたはアナーゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して通常3~20質量%、好ましくは4~13質量%である。

【0051】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って、通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

【0052】

原紙の表裏のポリエチレンの使用量は、空隙層(溶媒吸収層)やバック層を設けた後、低温および高温下でのカールを最適化するように選択されるが、通常、空隙層側のポリエチレン層が20~40μm、バック層側が10~30μmの範囲である。

【0053】

更に、上記ポリエチレンで被覆した紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

【0054】

1. 引張り強さ: JIS-P-8113で規定される強度で、縦方向が20~300N、横方向が10~200Nであることが好ましい
2. 引き裂き強度: JIS-P-8116に規定される方法で、縦方向が0.

1～20N、横方向が2～20Nが好ましい

3. 圧縮弾性率 ≥ 9.8 . 1 MPa

4. 表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で、20秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い

5. 表面粗さ：JIS-B-0601に規定される表面粗さが、基準長さ2.

5mm当たり、最大高さは $10\mu m$ 以下であることが好ましい

6. 不透明度：JIS-P-8138に規定された方法で測定したとき、80%以上、特に85～98%が好ましい

7. 白さ：JIS-Z-8729で規定される L^* 、 a^* 、 b^* が、 $L^*=80\sim95$ 、 $a^*=-3\sim+5$ 、 $b^*=-6\sim+2$ であることが好ましい

8. 表面光沢度：JIS-Z-8741に規定される60度鏡面光沢度が、10～95%であることが好ましい

9. クラーク剛直度：受像媒体の搬送方向のクラーク剛直度が $50\sim300\text{cm}^2/100$ である支持体が好ましい

10. 中紙の含水率：中紙に対して、通常2～100質量%、好ましくは2～6質量%

次いで、本発明に係る溶媒吸収層（以下、インク吸収層ともいう）について説明する。

【0055】

本発明に係る溶媒吸収層の主要構成要素は、無機微粒子とバインダーであり、空隙型のインク吸収層を形成する。

【0056】

空隙型としては、無機微粒子及びのバインダーとして親水性バインダーを混合して塗布したもので、特に光沢性のあるものが好ましい。

【0057】

以下、空隙型インク吸収層について詳しく説明する。

空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝聚により形成されるものである。従来、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えば、二種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれら

のポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子および親水性または疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録用紙を水或いは適當な有機溶媒を含有する液に浸漬し、固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して、概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及びまたは微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、固体微粒子の間に空隙を形成する方法等が知られている。本発明においては、空隙層に、平均粒径が100 nm以下の各種無機固体微粒子を含有させることによって形成されることが、特に好ましい。

【0058】

上記の目的で使用される無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0059】

無機微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子径を測定し、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

【0060】

無機微粒子としては、シリカ、及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましい。

【0061】

本発明で用いることのできるシリカとしては、通常の温式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ等が好ましく用いられるが、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカが好ましく、中でも気相法により合成された微粒子シリカは、高い空隙率が得られるだけでなく、染料を固定化する目的で用いられるカチオン性ポリマーに添加したときに、粗大凝集体が形成されにくいので好ましい。また、アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。

【0062】

無機微粒子は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

【0063】

無機微粒子は、その粒径が100nm以下であることが好ましい。例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機微粒子の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4～50nm、最も好ましくは4～20nmである。

【0064】

最も好ましく用いられる、一次粒子の平均粒径が4～20nmである気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本エアロジル社製のエアロジルが市販されている。この気相法微粒子シリカは、水中に、例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリームインダクターミキサーなどにより、容易に吸引分散することで、比較的容易に一次粒子まで分散することができる。

【0065】

本発明で用いることのできる親水性バインダー（以下、水溶性樹脂ともいう）としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラーギーナン（ κ 、 ι 、 λ 等）、寒天、フルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシ

メチルセルロース等が挙げられる。これらの親水性バインダーは、二種以上併用することも可能である。

【0066】

本発明で好ましく用いられる水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールである。

本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0067】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が1,000以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1,500～5,000のものが好ましく用いられる。また、ケン化度は、70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

【0068】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されているような、第一～三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和单量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0069】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和单量体としては、例えば、トリメチル-(2-アクリルアミド-2,2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3,3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチル-(2-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0070】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

【0071】

アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば、特開平1-206088号に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号および同63-307979号に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0072】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなど二種類以上を併用することもできる。

【0073】

インク吸収層で用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機顔料の種類、水溶性樹脂の種類に大きく依存するが、一般には、記録用紙1m²当たり、通常5～30g、好ましくは10～25gである。

【0074】

また、インク吸収層に用いられる無機微粒子と水溶性樹脂の比率は、質量比で通常2：1～20：1であり、特に、3：1～10：1であることが好ましい。

【0075】

また、分子内に第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性の水溶性ポリマーを含有しても良く、インクジェット記録用紙1m²当たり通常0.1～10g、好ましくは0.2～5gの範囲で用いられる。

【0076】

空隙層において、空隙の総量（空隙容量）は記録用紙1m²当り20ml以上であることが好ましい。また、空隙率は30～70%であることが好ましい。

【0077】

ここでいう空隙率は、以下の式に従って得られたものである。

$$\text{空隙率} = 100 \times [\text{吸水量} / \text{全乾燥膜厚}]$$

なお、吸水量の測定方法は、例えば、特開2002-19919に記載の方法により求めることができる。

【0078】

空隙容量が20ml/m²未満の場合、印字時のインク量が少ない場合には、インク吸收性は良好であるものの、インク量が多くなるとインクが完全に吸收されず、画質を低下させ、また乾燥性の遅れを生じるなどの問題が生じやすい。

【0079】

インク保持能を有する空隙層において、空隙率を上記の範囲とすることにより、不必要に膜厚を厚くさせないで空隙を効率的に形成できるので好ましい。

【0080】

また、本発明に係る溶媒吸収層は、1層だけではなく、2層以上で構成されていても良く、それらの溶媒吸収層の総膜厚は、25～40μmであることが好ましい。

【0081】

空隙型の他のタイプとして、無機微粒子を用いてインク吸収層を形成させる以外に、ポリウレタン樹脂エマルジョン、これに水溶性エポキシ化合物及び／又はアセトアセチル化ポリビニルアルコールを併用し、更にエピクロルヒドリンポリアミド樹脂を併用させた塗工液を用いてインク吸収層を形成させてもよい。この場合のポリウレタン樹脂エマルジョンは、ポリカーボネート鎖、ポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を有する粒子径が3.0μmであるポリウレタン樹脂エマルジョンが好ましく、ポリウレタン樹脂エマルジョンのポリウレタン樹脂がポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエステルポリオールを有するポリオールと脂肪族系イソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタン樹脂が、分子内にスルホン酸基を有し、さらにエピクロルヒド

リンポリアミド樹脂及び水溶性エポキシ化合物及び／又はアセトアセチル化ビニルアルコールを有することが更に好ましい。上記ポリウレタン樹脂を用いたインク吸收層は、カチオンとアニオンの弱い凝集が形成され、これに伴い、インク溶媒吸収能を有する空隙が形成されて、画像形成できると推定される。

【0082】

次いで、表層部層について説明する。

本発明に係る表層部層は、樹脂微粒子、無機顔料及びバインダーを含有し、無機顔料と樹脂微粒子の質量比（無機顔料／樹脂微粒子）としては、3／7以上、7／3以下であることが好ましく、更に好ましくは4／6以上、6／4以下である。

【0083】

本発明でいう表層部層とは、受像媒体の最表面層に限定されることではなく、本発明の効果が発現する構成であれば、特に限定されるものではない。本発明に係る受像媒体は、画像記録後、例えば、加熱、加圧により表層部層に含まれる樹脂微粒子を溶融することで、本発明の効果の多くが発現されるものである。例えば、顔料インクでプリントする場合、画像記録後の加熱処理の有無で画質、例えば、光沢性が向上したり、耐擦性が向上したり、ブロンジングの程度が改良されれば、無機顔料及び樹脂微粒子を含む層が、受像媒体の最表面側でなくとも、その構成は本発明に該当するものである。

【0084】

本発明でいう表層部層を明示するための好ましい構成例を以下に列挙するが、本発明に係る層構成は、これらにのみ限定されるものではない。

【0085】

- 1：無機顔料及び樹脂微粒子を含む表層部層が受像媒体の最表面側である構成
- 2：無機顔料及び樹脂微粒子を含む表層部層の上に、表面物性の改良を目的とした薄層を設けた構成
- 3：無機顔料及び樹脂微粒子を含む表層部層の上に、有害光をカットする目的で、紫外線吸収機能を有する薄層を設けた構成
- 4：無機顔料及び樹脂微粒子を含む表層部層の上に、マット剤を含む層を設け

た構成

5：無機顔料及び樹脂微粒子を含む表層部層の上に、剥離可能な層を設けた構成。

【0086】

上記に記載の構成例の内で最も好ましい構成は、本発明の効果を最も發揮できる1項の無機顔料及び樹脂微粒子を含有する表層部層が受像媒体の最表面側である場合である。

【0087】

本発明でいうインク受像層の中で、溶媒吸收層と無機顔料及び樹脂微粒子を含む表層部層とは、受像媒体の製造プロセスにおいて、1つの層として取り扱われることが好ましく、より好ましくは製造プロセスにおいて単一に準備された塗布液を用いて、単一層として塗布したものである。

【0088】

本発明に係る無機顔料及び樹脂微粒子を含む表層部層は、無機顔料、樹脂微粒子及びバインダー成分等を含む。

【0089】

無機顔料としては、前述の空隙層に用いることのできる無機微粒子から選択することができる。

【0090】

例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリソ、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0091】

好ましい無機顔料は、シリカ及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましく、シリカがより好ましい。

【0092】

シリカとしては、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ等が好ましく用いられるが、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカが好ましく、中でも気相法により合成された微粒子シリカは高い空隙率が得られるだけでなく、染料を固定化する目的で用いられるカチオン性ポリマーに添加したときに粗大凝集体が形成されにくいので好ましい。また、アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。無機顔料として、本発明では、シリカを用いることが好ましく、また本発明では、アルミナを用いることが好ましく、その中でもシリカがより好ましい。

【0093】

無機顔料は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

【0094】

無機顔料は、その粒径が100nm以下であることが好ましい。例えば、気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機顔料の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4～50nm、最も好ましくは4～20nmである。

【0095】

本発明で用いることのできる樹脂微粒子としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、これらの共重合体及びこれらの塩が挙げられる。中でも、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、SBRラテックスが好ましい。また、樹脂微粒子は、モノマー組成及び粒径、重合度が違う複数の重合体を混合して用いても良い。

【0096】

樹脂微粒子を選択するに際しては、インク受容性、加熱及び加圧による定着後の画像の光沢性、画像堅牢性及び離型性を考慮すべきである。

【0097】

インク受容性については、樹脂微粒子の粒径が50nm以上の場合、顔料インク中の顔料粒子とインク溶媒の分離が早くなり、インク吸収速度が向上する。また、500μm以下であると、塗設乾燥後、インクジェット受像媒体の皮膜強度の点及び光沢の点から好ましい。このために好ましい樹脂微粒子径としては好ましくは50～500nmであり、より好ましくは100～300nmである。

【0098】

また、樹脂微粒子の選択の基準としては、ガラス転移温度(T_g)が挙げられる。 T_g が塗布乾燥温度より高い場合は、例えば、受像媒体製造時の塗布乾燥温度が既に T_g より低く、樹脂微粒子による空隙が保たれる。また T_g が、支持体の熱による変性を起こす温度以下の場合は、顔料インクによるインクジェット記録後、溶融、成膜するためには、低温での定着操作が可能となり、装置上の負荷及び支持体の熱安定性等の問題がなくなる。樹脂微粒子の好ましい T_g は50～180°Cであり、より好ましくは60～150°Cである。

【0099】

また、最低造膜温度(MFT)としては、50～150°Cのものが好ましい。樹脂微粒子は、環境適性の観点からは水系に分散されたものが好ましく、特に、乳化重合により得られた水系ラテックスが好ましい。この際、ノニオン系分散剤を乳化剤として用いて乳化重合したタイプは、好ましく用いることができる形態である。また、用いる樹脂微粒子は、臭気および安全性の観点から、残存するモノマー成分が少ない方が好ましく、重合体の固形分に対して3質量%以下が好ましく、さらに1質量%以下が好ましい、さらに好ましくは0.1質量%以下である。

【0100】

無機顔料および樹脂微粒子を含む表層部層は、固形分量として、特に制限は無いが、2g/m²～50g/m²の範囲が好ましく、3g/m²～30g/m²の範

囲が、より好ましい。

【0101】

本発明に係る受像媒体において、表層部層に含有される樹脂微粒子の固形分量としては、 $0.5\text{ g/m}^2 \sim 15\text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、 $1\text{ g/m}^2 \sim 7\text{ g/m}^2$ の範囲が特に好ましい。固形分量が上記の範囲であれば、充分な皮膜が形成され、顔料を充分に皮膜中に分散することができる。このため、画質、光沢が高い。また、短時間の加熱工程で樹脂微粒子を完全に皮膜化でき、微粒子が融着し、透明性が高くなり画質が向上する。また、インク吸収速度も高く、境界にじみが発生しない。また、表層部層の空隙率としては、30～70%であることが好ましい。

【0102】

無機顔料および樹脂微粒子を含む表層部層用塗布液は、無機顔料および樹脂微粒子を同時に分散しても良いし、各々分散調製したものを、塗布液調製時に混合する方法でもよい。

【0103】

次に、本発明に係る受像媒体の製造方法について説明する。

受像媒体の製造方法としては、複数の溶媒吸収層を含む各構成層を、各々単独にあるいは同時に、公知の塗布方式から適宜選択して、支持体上に塗布、乾燥して製造することができる。塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法、あるいは米国特許第2,761,419号、同第2,761,791号公報に記載のホッパーを使用するスライドビード塗布方法、エクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。

【0104】

本発明では、インク受像層を有する受像媒体の製造方法において、無機顔料及び樹脂微粒子を含有する表層部層とそれに隣接する溶媒吸収層とを同時重層塗布して製造することが好ましい。最も好ましい塗布形態としては、インク受像層の全てを同時重層塗布することである。

【0105】

同時重層塗布を行う際の各塗布液の粘度としては、スライドビード塗布方式を用いる場合には、5～100 mPa・sの範囲が好ましく、さらに好ましくは10～50 mPa・sの範囲である。また、カーテン塗布方式を用いる場合には、5～1200 mPa・sの範囲が好ましく、さらに好ましくは25～500 mPa・sの範囲である。

【0106】

また、塗布液の15℃における粘度としては、100 mPa・s以上が好ましく、100～30,000 mPa・sがより好ましく、さらに好ましくは3,000～30,000 mPa・sであり、最も好ましいのは10,000～30,000 mPa・sである。

【0107】

塗布および乾燥方法としては、塗布液を30℃以上に加温して、同時重層塗布を行った後、形成した塗膜の温度を1～15℃に一旦冷却し、10℃以上で乾燥することが好ましい。塗布液調製時、塗布時及び乾燥時において、表層部層に含まれる樹脂微粒子が製膜しないように、該樹脂微粒子のT_g以下の温度で塗布液の調製、塗布、乾燥することが好ましい。より好ましくは、乾燥条件として、湿球温度5～50℃、膜面温度10～50℃の範囲の条件で行うことである。また、塗布直後の冷却方式としては、形成された塗膜均一性の観点から、水平セット方式で行うことが好ましい。

【0108】

次に、インクについて説明する。

本発明のインクジェット記録方法は、受像媒体にインクジェットプリンターにより画像記録することにより得られる。本発明では、インクジェット画像の形成方法として、インクジェット画像記録後、表層部層に含有されている樹脂微粒子を、加熱及び加圧処理により溶融、皮膜化することが特徴の1つであり、画質及び画像保存の観点で効果を発揮する。

【0109】

画像記録に用いるインクとしては、水系インク組成物、油系インク組成物、固体（相変化）インク組成物等を用いることができるが、水系インク組成物（例え

ば、インク総質量あたり10質量%以上の水を含有する水系インクジェット記録液等)を、特に好ましく用いることができる。

【0110】

本発明では、着色剤として顔料を用いる。これは、画像保存性の観点から特に好ましい。顔料インクで用いる顔料としては、不溶性顔料、レーキ顔料等の有機顔料およびカーボンブラック等を好ましく用いることができる。

【0111】

不溶性顔料としては、特に限定するものではないが、例えば、アゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾール、フタロシアニン、ジケトピロロピロール等が好ましい。

【0112】

好ましく用いることのできる具体的顔料としては、以下の顔料が挙げられる。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0113】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー-12、C. I. ピグメントイエロー-13、C. I. ピグメントイエロー-14、C. I. ピグメントイエロー-15、C. I. ピグメントイエロー-17、C. I. ピグメ

ントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0114】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0115】

これらの顔料には、必要に応じて顔料分散剤を用いてもよく、用いることのできる顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミンオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩を挙げることができる。

【0116】

顔料の分散方法としては、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジデータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波モジナイザー、パールミル、温式ジェットミル、ペイントシェーカー等の各種分散機を用いることができる。また、顔料分散体の粗粒分を除去する目的で、遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用することも好ましい。

【0117】

顔料インク中の顔料粒子の平均粒径は、インク中での安定性、画像濃度、光沢感、耐光性などを考慮して選択するが、加えて本発明の画像形成方法では、光沢向上、質感向上の観点からも粒径を適宜選択することが好ましい。本発明において

て、光沢性あるいは質感が向上する理由は、現段階では定かでは無いが、形成された画像において、顔料は樹脂微粒子が溶融した皮膜中で、好ましい状態で分散された状態にあることと関連していると推測している。高速処理を目的とした場合、短時間で樹脂微粒子を溶融、皮膜化し、更に顔料を充分に皮膜中に分散しなければならない。このとき、顔料の表面積が大きく影響し、それゆえ平均粒径に最適領域があると考察している。

【0118】

顔料インクとして好ましい形態である水系インク組成物は、水溶性有機溶媒を併用することが好ましい。本発明で用いることのできる水溶性有機溶媒としては、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチ

レントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシリピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。好ましい水溶性有機溶媒としては、多価アルコール類が挙げられる。さらに、多価アルコールと多価アルコールエーテルを併用することが、特に好ましい。

【0119】

水溶性有機溶媒は、単独もしくは複数を併用しても良い。水溶性有機溶媒のインク中の添加量としては、総量で5~60質量%であり、好ましくは10~35質量%である。

【0120】

インク組成物は、必要に応じて、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ぼい剤、防鏽剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、カチオンまたはノニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸

化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤等を挙げることができる。

【0121】

インク組成物は、その飛翔時の粘度として40mPa・s以下が好ましく、30mPa・s以下であることがより好ましい。また、インク組成物はその飛翔時の表面張力として、20mN/m以上が好ましく、30~45mN/mであることがより好ましい。

【0122】

本発明のインクジェット記録方法について説明する。

本発明のインクジェット記録方法は、印字画像を加熱、加圧により処理する加熱加圧装置を用いることが特徴であり、本発明においては、例えば、インクジェット顔料画像を形成する場合には、市販されているプリンターのように受像媒体収納部、搬送部、インクカートリッジ、インクジェットプリントヘッドを有するものであれば特に制約はないが、少なくともロール状の受像媒体収納部、搬送部、インクジェットプリントヘッド、切断部、加熱部、加圧部、及び記録プリント収納部を有する一連のプリンターセットであると、インクジェット写真を商用利用する場合に有用である。

【0123】

以下、本発明に用いられる加熱加圧装置について説明する。

本発明において、定着後に良好な光沢度を有する画像を得るために、本発明に用いられる加熱加圧装置としては、主に無端ベルトまたは定着ローラからなる加熱加圧手段を用いることが好ましい。

【0124】

本発明においては、加熱加圧処理条件は、本発明の効果が十分發揮されるだけのエネルギーを受像媒体、特に画像に与えれば良いが、本発明で規定する下記式(1)及び(2)で表される関係を同時に満たす条件で加熱加圧処理を行うことが特徴である。

【0125】

式(1)

$$(T - T_G) \times t > 2$$

式(2)

$$(T - T_M) \times t < 3$$

上記各式において、Tは受像層面側に配置された加熱部材の表面温度(℃)、
 T_G は樹脂微粒子のガラス転移温度(℃)、tは加熱、加圧時間(秒)、 T_M は樹
 脂層の溶融温度(℃)を表す。

【0126】

また、 $(T - T_G) \times t$ は、好ましくは4を超える値であり、より好ましくは6を超える値である。

【0127】

特に顔料画像の場合、画像を平滑化しうる温度としては、Tは60℃～200℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～160℃の範囲である。

【0128】

本発明でいう加熱、加圧時間(ニップ時間)tは、以下の式に従って計算することができる。

【0129】

$$\text{ニップ時間 } t \text{ (sec)} = \text{ニップ幅 (mm)} / \text{搬送速度 (mm/sec)}$$

上記ニップ幅は、下記の方法に従って求めることができる。

【0130】

1. 超低圧用プレスケール(富士写真フィルム社製)を3cm幅の短冊状に切
 断し、ローラの長さに合わせて一様に挟み込む。この際、プレスケールの厚さは
 $90\mu m$ であるので、ポリエチレンテレフタレートフィルムを加えて、ニップ間
 隙を受像媒体の厚さに合わせる。この際、ローラの加熱は行わない。

【0131】

2. 25℃、50%RHの環境下で加圧を1分間保持する。
3. 加圧を開放し、プレスケール上で赤く変色した幅を測定し、これをニップ
 幅とする。

【0132】

加熱加圧処理は、プリンター内蔵の加熱加圧機で行っても、別に設けた加熱加

圧機で行っても良い。加熱加圧手段としては、定着ローラの場合も、無端ベルトの場合も加熱ローラを用いることが、ムラの発生をなくし、小スペースで、連続処理が出来るので好ましい。

【0133】

加熱ローラとしては、中空状のローラを構成成分として有し、駆動手段により回転するが、その中空部分に熱源として、例えば、ハロゲンランプヒーター、セラミックヒーター、ニクロム線等からなる発熱体が内蔵されることが好ましい。

【0134】

また、ローラは、熱伝導性の高い材料が好ましく、特に金属ローラが好ましいが中でもニッケルが好ましく用いられる。

【0135】

無端ベルトまたは定着ローラを用いる場合の受像媒体の搬送速度は、1mm／秒～100mm／秒の範囲が好ましく、更に好ましくは、5mm／秒～50mm／秒の範囲が好ましい。これは、高速処理性の観点以外に、画質の観点からも好ましい。

【0136】

本発明では、無端ベルトを用いる場合には、インク受像層面側に接する表面が、また定着ローラを用いる場合には、インク受像層面側に接する加熱ローラの表面が、シリコーン樹脂により被覆されていることが好ましい。シリコーン樹脂としては、メチルシリコーン、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン等を挙げることができ、例えば、市販品としては、信越化学製のKR271、KR255、東レダウコーニングシリコーン製のSR2400、SR2406、SR2410、SR2411、東芝シリコーン製のTSR116等があり、変性シリコーン樹脂は信越化学製のKR206（アルキッド変性）、KR9706（アクリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR5203（ポリエステル変性）、東レシリコーン製のSR2115（エポキシ変性）、SR2107（アルキッド変性）、東芝シリコーン製のTSR175（ウレタン変性）、TSR171（アクリル変性）などがある。

【0137】

また、本発明では、受像媒体のインク受像層面側と接触する加熱ローラ又は無端ベルト表面の表面粗さが、80 nm以下であることが好ましく、より好ましくは1～20 nmである。本発明でいう表面粗さとは、JIS-B-0601で規定される測定長さ2.5 mm、カットオフ値0.8 mmで測定した時の中心線平均粗さ（Ra）であり、例えば、WYKO社製 RSTPLUS非接触三次元微小表面形状測定システム等を用いて測定することができる。

【0138】

本発明においては、より高い質感、光沢を得るために、加熱と同時に加圧することにより、加熱加圧処理を行うものであるが、その処理後、又は継続して加圧をおこなっても良い。例えば、無端ベルトを用いる場合には、実質的に加熱ローラと接する部分で加熱加圧処理が行われる。加圧する圧力としては、皮膜化が促進されるため0.6 MPa以上であることが好ましく、より好ましくは0.6～2.0 MPaである。

【0139】

本発明に用いられる加熱加圧処理装置について、図1、図2を用いて各々、説明する。

【0140】

図1は、本発明で用いられるインクジェット記録装置の一例を示す概略構成図である。図1において、ロール状に巻回された受像媒体ロールから搬送ローラ対21により送り出された受像媒体1は、記録ヘッド3によりインクジェット記録が行われ、カッタ61により適宜切断され、第1のローラ対71～第2のローラ対72まで、たわみを有する状態で搬送され、次いで、加熱加圧手段4に送られ、内部に発熱体43を有する加熱ローラ41と加圧ローラ42との間を通過することにより、加熱、加圧処理が行われる。

【0141】

図2は、本発明で用いられるインクジェット記録装置の他の一例を示す概略構成図である。図2において、搬送ローラ対21により送り出された受像媒体1は記録ヘッド3によりインクジェット記録が行われ、カッタ61により適宜切断され、第1のローラ対71～第2のローラ対72まで、たわみを有する状態で搬送

され、次いで、加熱加圧手段4に送られ、無端ベルト44、45を介して、内部に発熱体43を有する加熱ローラ41と加圧ローラ42との間を通過することにより、加熱加圧処理が行われる。

【0142】

上記記載の無端ベルトの前記受像媒体1と接する面には、図示していないが、離型層が設けられており、前記離型層中には本発明に係るシリコーン樹脂が含有されている。図2に示した例では、加熱ローラ41と加圧ローラ42とをそれぞれ内包する無端ベルトを用いたが、例えば、加熱ローラ41を内包する無端ベルト44と加圧ローラ42とにより加熱加圧処理を行うこともできる。

【0143】

本発明に係る構成からなる受像媒体上に、インクジェット記録後、上記のような加熱加圧処理を施すことにより、本発明の目的である優れた光沢性と光沢均一性を達成することができる。

【0144】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0145】

実施例1

《インクジェット記録媒体の作製》

以下に示す手順に従って、インクジェット記録媒体を作製した。

【0146】

〔各分散液の調製〕

(酸化チタン分散液-1の調製)

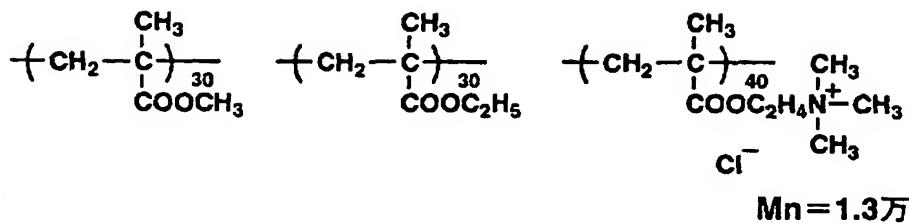
平均粒径が0.25μmの酸化チタン20kg（石原産業社製：W-10）を、pH7.5のトリポリリン酸ナトリウム150g、ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製：PVA235、平均重合度3500）500g、カチオン性ポリマー（P-1）150g及びサンノブコ株式会社製の消泡剤SN381を10gとを含有する水溶液90リットルに添加し、高圧ホモジナイザー（三和工業株

式会社製)で分散した後、全量を100リットルに仕上げて、均一な酸化チタン分散液-1を得た。

【0147】

【化1】

P-1



【0148】

(シリカ分散液-1の調製)

1次粒子の平均粒径が0.007μmの気相法シリカ(日本エロジル工業株式会社製: A300)125kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpHを2.5に調整した620リットルの純水中に室温で吸引分散した後、全量を694リットルに純水で仕上げた。この分散液を希釈して、シリカ粒子の電子顕微鏡写真を撮影したところ、全粒子の85~90個数%の粒子が0.01μm以下の平均粒径であり、1次粒子まで分散されていることを確認した。

【0149】

(シリカ分散液-2の調製)

カチオン性ポリマー(P-2)1.41kg、エタノール4.2リットルとを含有する溶液(pH=2.3)1.8リットルに、25~30℃の温度範囲で、上記調製したシリカ分散液-1の69.4リットルを攪拌しながら20分かけ添加し、次いで、ホウ酸260gとホウ砂230gとを含有する水溶液(pH=7.3)7.0リットルを約10分かけて添加し、前記の消泡剤SN381を1g添

加した。この混合液を三和工業株式会社製高压ホモジナイザーで、24.5 MPa の圧力で2回分散し、全量を純水で97リットルに仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液-2を調製した。

【0150】

【化2】

P-2



【0151】

(シリカ分散液-3の調製)

1次粒子の平均粒径が約0.012μmの気相法シリカ（トクヤマ社製：QS-20）125kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpHを2.5に調整した620Lの純水中に室温で吸引分散した後、純水で全量を694Lに仕上げて、シリカ分散液-3を調製した。

【0152】

(シリカ分散液-4の調製)

上記カチオン性ポリマー（P-1）1.14kg、エタノール2.2L、n-プロパノール1.5Lを含む水溶液（pH=2.3）18Lに、上記調製したシリカ分散液-3の69.4Lを攪拌しながら添加し、次いで、ホウ酸260gとホウ砂230gを含む水溶液7.0Lを添加し、消泡剤SN381（サンノプロ株式会社製）を1g添加した。この混合液を、三和工業株式会社製の高压ホモジナイザーで分散し、全量を純水で97Lに仕上げて、シリカ分散液-4を調製し

た。

【0153】

(蛍光増白剤分散液-1の調製)

チバガイギー株式会社製の油溶性蛍光増白剤UVITEX-OBの400gを、ジイソデシルフタレート9.0kg及び酢酸エチルの12Lに加熱溶解し、これを酸処理ゼラチン3.5kg、カチオン性ポリマー(P-2)の50%水溶液6000mlを含有する水溶液65Lに添加、混合して、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで24.5Mpaの圧力で、3回乳化分散し、減圧下で酢酸エチルを除去した後、全量を100Lに仕上げて、蛍光増白剤分散液-1を調製した。この分散液のpHは、約5.3であった。

【0154】

(熱可塑性微粒子塗布液の調製)

(熱可塑性微粒子塗布液1の調製)

ポリビニルアルコールを乳化剤として用いて乳化重合したメチルメタクリレート-アクリル酸エステルの共重合体(T_g 74°C、平均粒径250nm)を、6%硝酸水溶液でpH4.7に調整し、これを熱可塑性微粒子塗布液1とした。

【0155】

(熱可塑性微粒子塗布液2の調製)

ケミパールW-300(三井化学社製 低分子ポリオレフィン T_g 132°C、平均粒径3μm)を、6%硝酸水溶液でpH4.7に調整し、熱可塑性微粒子塗布液2とした。

【0156】

(熱可塑性微粒子塗布液3の調製)

ポリビニルアルコールを乳化剤として用いて乳化重合したステレン-アクリル酸エステルの共重合体(T_g 45°C、平均粒径181nm)を、6%硝酸水溶液でpH4.7に調整し、これを熱可塑性微粒子塗布液3とした。

【0157】

[各塗布液の調製]

以下に記載の様にして各塗布液を調製した後、各塗布液を市販のフィルター(

東洋濾紙株式会社製TCP10あるいはTCP30)を用いて濾過した。

【0158】

(塗布液1の調製)

40℃で攪拌しながら、前記調製したシリカ分散液-2の650mlに、以下の添加剤を順次混合して、塗布液1を調製した。

【0159】

ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製:PVA235)

平均重合度:3500)の7%溶液	201.6ml
------------------	---------

蛍光増白剤分散液-1	35ml
------------	------

純水で全量を1000mlに仕上げた。塗布液pHは4.4であった。

【0160】

(塗布液2の調製)

40℃で攪拌しながら、前記調製したシリカ分散液-4の600mlに、以下の添加剤を順次混合して、塗布液2を調製した。

【0161】

ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製:PVA203)

の10%水溶液	6ml
---------	-----

ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製:PVA235)	
-------------------------------	--

の7%水溶液	185ml
--------	-------

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0162】

(塗布液3の調製)

前記調製した熱可塑性微粒子塗布液1及び前記塗布液1を用いて、熱可塑性微粒子:無機顔料の固形分質量比が50:50となるよう混合した後、43℃での粘度が45mPa·sとなるように水を添加し、これを塗布液3とした。

【0163】

(塗布液4の調製)

前記調製した熱可塑性微粒子塗布液2及び前記塗布液1を用いて、熱可塑性微粒子:無機顔料の固形分質量比が50:50となるよう混合した後、43℃での

粘度が4.5 mPa·sとなるように水を添加し、これを塗布液4とした。

【0164】

(塗布液5の調製)

前記調製した熱可塑性微粒子塗布液3及び前記塗布液1を用いて、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比が50:50となるよう混合した後、43°Cでの粘度が4.5 mPa·sとなるように水を添加し、これを塗布液5とした。

【0165】

[インクジェット記録媒体の作製]

(試料1の作製)

両面をポリエチレン（ガラス転移温度 T_M : 114°C）で被覆した紙支持体1（厚みが220 μmで、インク吸収層面のポリエチレン中にはポリエチレンに対して13質量%のアナターゼ型酸化チタンを含有）に、下記の構成により、支持体側から順に第1層、第2層、第3層、第4層の各塗布液を、スライドホッパーで4層同時塗布、乾燥を行った。なお、各塗布液は、40°Cに加温して塗布し、塗布直後に0°Cに保たれた冷却ゾーンで20秒冷却した後、25°Cの風（相対湿度15%）で60秒間、45°Cの風（相対湿度が25%）で60秒間、50°Cの風（相対湿度が25%）で60秒間順次乾燥し、20~25°C、相対湿度が40~60°Cの雰囲気下で2分間調湿した後、試料を巻き取って、試料1を作製した。

【0166】

第1層：塗布液2 濡潤膜厚50 μm

第2層：塗布液2 濡潤膜厚50 μm

第3層：塗布液2 濡潤膜厚50 μm

第4層：塗布液3 濡潤膜厚50 μm

(試料2の作製)

上記試料1の作製において、紙支持体1に代えて、両面をポリプロピレン（ガラス転移温度 T_M : 160°C）で被覆した紙支持体2を用いた以外は同様にして、試料2を作製した。

【0167】

(試料3の作製)

上記試料2の作製において、第4層の塗布液として塗布液4を用いた以外は同様にして、試料3を作製した。

【0168】

(試料4の作製)

上記試料1の作製において、第4層の塗布液として塗布液5を用いた以外は同様にして、試料4を作製した。

【0169】

(試料5の作製)

上記試料1の作製において、第4層の塗布液として塗布液4を用いた以外は同様にして、試料5を作製した。

【0170】

《インクの作製》

以下に記載の方法に従って、水系顔料インクを調製した。

【0171】

〔顔料分散液の調製〕

(イエロー分散体1の調製)

C. I. ピグメントイエロー74	20 質量%
-------------------	--------

スチレンーアクリル酸共重合体(分子量10,000、酸価120)	
---------------------------------	--

	12 質量%
--	--------

ジエチレングリコール	15 質量%
------------	--------

イオン交換水	53 質量%
--------	--------

上記各組成物をそれぞれ混合した後、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル(アシザワ社製システムゼータミニ)を用いて分散して、イエロー分散体1を調製した。得られたイエロー顔料の平均粒径は1.2nmであった。

【0172】

(マゼンタ分散体1の調製)

C. I. ピグメントレッド122	25 質量%
-------------------	--------

ジョンクリル61（アクリルースチレン系樹脂、ジョンソン社製）

（固形分）18質量%

ジェチレングリコール 15質量%

イオン交換水 42質量%

上記各組成物をそれぞれ混合した後、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル（アシザワ社製システムゼータミニ）を用いて分散して、マゼンタ分散体1を調製した。得られたマゼンタ顔料の平均粒径は105nmであった。

【0173】

（シアン分散体1の調製）

C. I. ピグメントブルー15:3 25質量%

ジョンクリル61（アクリルースチレン系樹脂、ジョンソン社製）

（固形分）15質量%

グリセリン 10質量%

イオン交換水 50質量%

上記各組成物をそれぞれ混合した後、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル（アシザワ社製システムゼータミニ）を用いて分散して、シアン分散体1を調製した。得られたシアン顔料の平均粒径は87nmであった。

【0174】

（ブラック分散体1の調製）

カーボンブラック 20質量%

スチレンーアクリル酸共重合体（分子量7,000、酸価150）

10質量%

グリセリン 10質量%

イオン交換水 60質量%

上記各組成物をそれぞれ混合した後、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル（アシザワ社製システムゼータミニ）を用いて分散して、ブラック分散体1を調製した。得られたブラック顔料の平均粒径は7

5 nmであった。

【0175】

〔顔料インクの調製〕

(イエロー濃インク1の調製)

イエロー分散体1	15 質量%
アクリルエマルジョン (ヨドゾールAD53 Tg 80°C 平均粒径80nm 日本NCS社)	10 質量%
エチレングリコール	20 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
マルチトール	5 質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.1 質量%
イオン交換水	39.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1 μmフィルターでろ過して、イエロー濃インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は120nmであり、表面張力γは36mN/mであった。

【0176】

(イエロー淡インク1の調製)

イエロー分散体1	3 質量%
アクリルエマルジョン (ヨドゾールAD5.3 Tg 80°C 平均粒径80nm 日本NCS社)	10 質量%
エチレングリコール	25 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
マルチトール	10 質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.1 質量%
イオン交換水	41.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1 μmフィルターでろ過して、イエロー淡インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は118nmであり、表面張力γは37mN/mであった。

【0177】

(マゼンタ濃インク 1 の調製)

マゼンタ分散体 1	15 質量%
スチレンーアクリルエマルジョン (マイクロジェル E-1002 Tg 約 60°C 平均粒径 100 nm 日本ペイント社)	10 質量%
エチレングリコール	20 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
マルチトール	5 質量%
界面活性剤 (サーフィノール 465 日信化学工業社)	0.1 質量%
イオン交換水	39.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1 μm フィルターでろ過して、マゼンタ濃インク 1 を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は 113 nm であり、表面張力 γ は 35 mN/m であった。

【0178】

(マゼンタ淡インク 1 の調製)

マゼンタ分散体 1	3 質量%
アクリルエマルジョン (マイクロジェル E-1002 Tg 約 60°C 平均粒径 100 nm 日本ペイント社)	8 質量%
エチレングリコール	25 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
マルチトール	10 質量%
界面活性剤 (サーフィノール 465 日信化学工業社)	0.1 質量%
イオン交換水	43.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1 μm フィルターでろ過して、マゼンタ淡インク 1 を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は 110 nm であり、表面張力 γ は 37 mN/m であった。

【0179】

(シアン濃インク 1 の調製)

シアン分散体 1	10 質量%
スチレンーアクリルエマルジョン (ヨドゾール GD 86B Tg 60°C)	

平均粒径 90 nm (日本NCS社)	10 質量%
エチレングリコール	20 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
マルチトール	5 質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.1 質量%
イオン交換水	44.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1 μm フィルターでろ過して、シアン濃インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は95 nmであり、表面張力γは36 mN/mであった。

【0180】

(シアン淡インク1の調製)

シアン分散体1	2 質量%
アクリルエマルジョン (ヨドゾールGD86B Tg 60°C)	
平均粒径 90 nm (日本NCS社)	10 質量%
エチレングリコール	25 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
マルチトール	10 質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.2 質量%
イオン交換水	42.8 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1 μm フィルターでろ過して、シアン淡インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は92 nmであり、表面張力γは33 mN/mであった。

【0181】

(ブラック濃インク1の調製)

ブラック分散体1	10 質量%
アクリルエマルジョン (ヨドゾールGD86B Tg 60°C)	
平均粒径 90 nm (日本NCS社)	8 質量%
エチレングリコール	20 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%

マルチトール 5 質量%

界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社） 0.1 質量%

イオン交換水 46.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、 $1 \mu\text{m}$ フィルターでろ過して、ブラック濃インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は85nmであり、表面張力 γ は35mN/mであった。

【0182】

(ブラック淡インク1の調製)

ブラック分散体1 2 質量%

アクリルエマルジョン（ヨドゾールG D 8 6 B Tg 60°C

平均粒径90nm 日本NCS社 8 質量%

エチレングリコール 25 質量%

ジエチレングリコール 10 質量%

マルチトール 10 質量%

界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社） 0.1 質量%

イオン交換水 44.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、 $1 \mu\text{m}$ フィルターでろ過して、ブラック淡インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は89nmであり、表面張力 γ は36mN/mであった。

【0183】

《インクジェット画像の作成及び評価》

図2に記載の定着ベルト方式の加熱加圧装置を有するインクジェットプリンタ及び上記各インクを用いて、受像媒体である試料1～5に、各々画像印字を行った後、装置内の定着装置により加熱加圧処理を行い、画像1～11を各々得た

【0184】

上記画像形成した加熱加圧処理は、無端ベルトを支持している加熱ローラの温度、加熱ローラと加圧ローラのニップ時間及びニップ圧を、表1に記載のように組み合わせて行った。

【0185】

なお、印字画像は、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各ウェッジ画像、縦横1cm巾でY、M、C、B、G、R、Bkのベタチャート画像をプリントした。

【0186】

以上により得られた画像1～11について、光沢性、光沢均一性及び耐擦過性の評価を、下記の方法に従って行った。

【0187】

(光沢性の評価)

画像1～11の各々のサンプルの黒ベタチャート部の画像を写像性測定器ICM-1DP（スガ試験機械社製）で反射60度、光学くし2mmでの写像性（光沢値C値%）を測定した。評価は、以下の基準によって行った。

【0188】

○：C値%が61以上

△：C値%が60～51

×：C値%が50以下

(光沢均一性の評価)

下記基準により、各色のベタチャート画像を目視で評価した。

【0189】

○：印字部と未印字部との光沢差がなく、光沢が高い

△：印字部と未印字部との光沢差はないが、光沢がやや低いが許容の範囲にある

×：印字部と未印字部の光沢差が大きく実用上問題がある

(耐擦過性の評価)

上記作成した画像のうち、反射濃度が約1.0の各ウェッジ画像部について、消しゴム（MONOトンボ鉛筆社製）で10回擦った時の印字部の汚れの発生の有無を、下記の基準に則り目視で判定した。

【0190】

○：各色の印字部で、汚れが観察されない

△：一部の色の印字部で、汚れが若干観察されるが許容の範囲にある

×：全て色の印字部で、汚れが明確に観察される

以上により得られた各評価結果を、表1に示す。

【0191】

【表1】

画像番号	試料番号	塗布液番号	Tg(°C)	T(°C)	t(sec)	(T-Tg)×t	支持体番号	Tw(°C)	(T-Tw)×t	各評価結果			備考
										光沢性	光沢均一性	耐擦過性	
1	1	3	74	135	0.1	6.1	1	114	2.1	1.0	○	○	本発明
2	1	3	74	120	0.2	9.2	1	114	1.2	1.0	○	○	本発明
3	2	3	74	130	0.2	11.2	2	160	-6.0	1.0	○	○	本発明
4	3	4	132	160	0.2	5.6	2	160	0	1.0	△	○	○
5	4	5	45	120	0.1	7.5	1	114	0.6	1.0	○	○	本発明
6	1	3	74	120	0.1	4.6	1	114	0.6	1.0	△	○	本発明
7	1	3	74	135	0.1	6.1	1	114	2.1	1.0	○	○	本発明
8	1	3	74	135	0.1	6.1	1	114	2.1	0.5	○	○	△
9	1	3	74	130	0.2	11.2	1	114	3.2	0.5	△	×	比較例
10	5	4	132	160	0.2	5.6	1	114	9.2	0.5	△	×	比較例
11	5	4	132	140	0.1	0.8	1	114	2.6	0.5	×	○	×
													比較例

【0192】

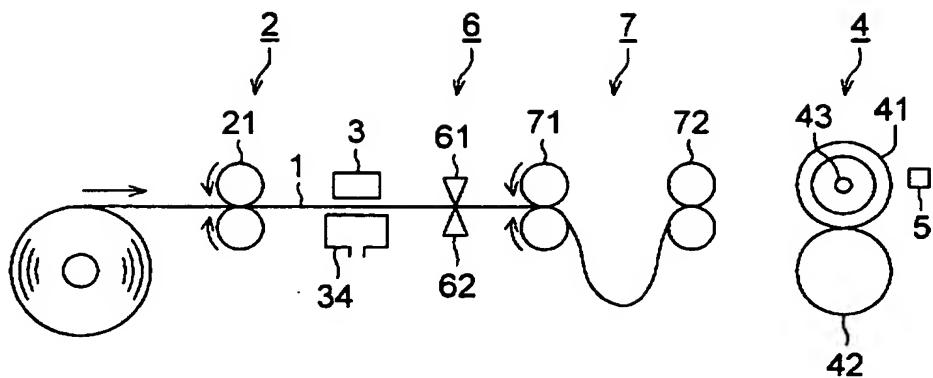
表1より明らかなように、本発明の構成からなる受像媒体上に、顔料インクを

71 第1のローラ対

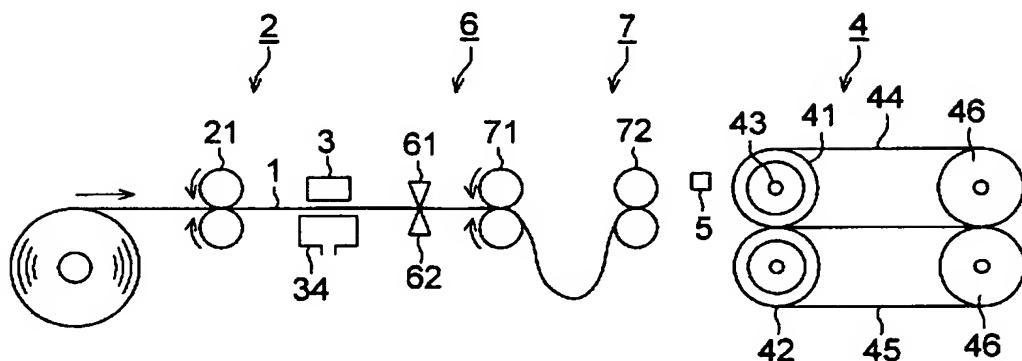
72 第2のローラ対

【書類名】図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明により、光沢性及び光沢の均一性が良好で、耐擦過性に優れたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することができた。

【解決手段】 樹脂層を有する支持体上に、無機微粒子とバインダーを含有する溶媒吸収層と、樹脂微粒子、無機顔料及びバインダーを含有する表層部層を積層したインク受像層を有する受像媒体上に、顔料、水及び有機溶剤を含有するインクを出射後、加熱加圧処理を行うインクジェット記録方法で、加熱加圧処理が下式（1）、（2）の条件を満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

$$\text{式 (1)} : (T - T_G) \times t > 2 \quad \text{式 (2)} : (T - T_M) \times t < 3$$

[式中、Tは加熱部材の表面温度(℃)、 T_G は樹脂微粒子のガラス転移温度(℃)、tは加熱、加圧時間(秒)、 T_M は樹脂層の溶融温度(℃)を表す。]

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-216521
受付番号	50201096632
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成14年 7月26日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成14年 7月25日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社